

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118677

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

(21)Application number : 11-297022

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 19.10.1999

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO

(54) MANUFACTURING METHOD OF TARGET FOR INORGANIC ELECTROLUMINESCENT PHOSPHOR THIN FILM, PHOSPHOR THIN FILM, INORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND SULFIDE PHOSPHOR THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a target for an inorganic electroluminescent(EL) phosphor thin film which suppresses lack of sulfur, does not require a noxious gas removal apparatus and safety measure, has high crystallinity of the sulfide thin film and affords a sulfide phosphor thin film with excellent luminance, efficiency and color purity, and a phosphor thin film, an inorganic EL device and a sulfide phosphor thin film using the target.

SOLUTION: The target for an inorganic EL phosphor thin film is composed of a basic material of a II-group sulfur compound, a II-group-III-group-sulfur compound or rare earth sulfides as a main constituent and contains 5 to 50 mol% of one or two kinds from magnesium sulfide, calcium sulfide and zinc sulfide (in conversion to MgS, CaS and ZnS). The invention also provides a manufacturing method of a phosphor thin film and an inorganic EL phosphor thin film formed by using it and a sulfide phosphor thin film using it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-118677

(P2001-118677A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-297022

(22) 出願日 平成11年10月19日 (1999. 10. 19)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100062865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA00 CA01

CA02 DA02 DB01 DB02 DC02

DD04 FA01 FA03

(54) 【発明の名称】 無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、蛍光体薄膜、無機EL素子および硫化物蛍光体薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硫黄不足を抑制し、有毒ガス除去装置、安全対策が不要であり、硫化物薄膜の結晶性が高く、発光輝度、効率、色純度に優れた硫化物蛍光体薄膜が形成可能な無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、これにより形成された蛍光体薄膜、無機EL素子および硫化物蛍光体薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 II族-硫黄化合物、II族-II族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料と、この母体材料組成に対し、硫化マグネシウム (MgS)、硫化カルシウム (CaS) および硫化亜鉛 (ZnS) のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaS およびZnS換算で5~50 mol%含有する構成の無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、これにより形成された蛍光体薄膜、無機EL素子、およびこれを用いた硫化物蛍光体薄膜の製造方法とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 II族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料と、この母体材料組成に対し、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)および硫化亜鉛(ZnS)のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaSおよびZnS換算で3~100 mol%含有する無機EL蛍光体用ターゲット。

【請求項2】 前記II族-硫黄化合物が硫化ストロンチウム(SrS)である請求項1の無機EL蛍光体用ターゲット。

【請求項3】 スパッタリング法により成膜され、Ca、SrおよびBaから選択される元素-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料に対し、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)および硫化亜鉛(ZnS)のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaSおよびZnS換算で5~50 mol%含有する蛍光体薄膜。

【請求項4】 前記II族-硫黄化合物が硫化ストロンチウム(SrS)である請求項4の蛍光体薄膜。

【請求項5】 請求項3または4の蛍光体薄膜を有する無機EL素子。

【請求項6】 スパッタリング法により形成する無機EL用蛍光体薄膜の製造方法であって、成膜される硫化物蛍光体薄膜のII族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料からなる母体材料組成に対し、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)および硫化亜鉛(ZnS)のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaSおよびZnS換算で5~50 mol%含有するターゲットを用いる無機EL用蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項7】 基板温度を350℃以上とする請求項6の無機EL用蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項8】 前記II族-硫黄化合物が硫化ストロンチウム(SrS)である請求項6または7の無機EL用蛍光体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、蛍光体薄膜、無機EL素子および硫化物蛍光体薄膜の製造方法に関するものであり、特に、硫化物薄膜中の硫黄の組成制御性に優れ、発光輝度が高く、膜質、結晶性に優れた無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、蛍光体薄膜、無機EL素子および硫化物蛍光体薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄緑色発光のマンガニ添加硫化亜鉛からなる蛍光

体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは既に実用化されている。

【0003】さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不適当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Tm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sb、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

【0004】これらの赤色、緑色、青色め3原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に劣っており、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。

【0005】これらの課題を解決するための、高純度、高品質の硫化物蛍光体薄膜の製造方法の1つとして、形成しようとする組成の硫化物蛍光体の焼結体をターゲットとし、スパッタリング法により蛍光体薄膜を形成する方法がある。

【0006】しかしこのような方法で硫化物蛍光体薄膜を製造した場合、基板に形成される硫化物薄膜の組成とターゲットの組成がずれ、特に硫化物薄膜は、硫黄不足の薄膜となってしまう。そこで、SID 94 DIGEST 129ページに示されているように、スパッタリングに際して、H₂Sガスを導入することにより、硫黄不足を補う方法や、また、薄膜形成後に硫黄雰囲気中でアニールする方法などにより、硫黄の組成ずれを無くする方法が試みられている。

【0007】しかし、H₂S、および硫黄は、有毒ガスであり、これらの方法で、薄膜を産生するためには、有毒ガス除去装置、安全対策が必要であり、そのため薄膜製造にかかる費用が増加する。また、これらの方法で作製した薄膜は、硫黄元素の供給方法の条件に敏感であり、組成を合わせ、硫化物薄膜の結晶性を上げるための条件は限られたものとなっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硫黄不足を抑制し、有毒ガス除去装置、安全対策が不要であり、硫化物薄膜の結晶性が高く、発光輝度、効率、色純度に優れた硫化物蛍光体薄膜が形成可能な無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、これにより形成された蛍光体薄膜、無機EL素子および硫化物蛍光体薄膜の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(8)のいずれかの構成により達成される。

(1) II族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物

3

または希土類硫化物を主成分とした母体材料と、この母体材料組成に対し、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)および硫化亜鉛(ZnS)のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaSおよびZnS換算で3~100 mol%含有する無機E.L.蛍光体薄膜用ターゲット。

(2) 前記II族-硫黄化合物が硫化ストロンチウム(SrS)である上記(1)の無機E.L.蛍光体用ターゲット。

(3) スパッタリング法により成膜され、Ca、SrおよびBaから選択される元素-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料に対し、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)および硫化亜鉛(ZnS)のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaSおよびZnS換算で5~50 mol%含有する蛍光体薄膜。

(4) 前記II族-硫黄化合物が硫化ストロンチウム

(SrS)である上記(4)の上記(3)の蛍光体薄膜。

(5) 上記(3)または(4)の蛍光体薄膜を有する無機E.L.素子。

(6) スパッタリング法により形成する無機E.L.用蛍光体薄膜の製造方法であって、成膜される硫化物蛍光体薄膜のII族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料からなる母体材料組成に対し、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)および硫化亜鉛(ZnS)のうちの1種類または2種類以上をMgS、CaSおよびZnS換算で5~50 mol%含有するターゲットを用いる無機E.L.用蛍光体薄膜の製造方法。

(7) 基板温度を350℃以上とする上記(6)の無機E.L.用蛍光体薄膜の製造方法。

(8) 前記II族-硫黄化合物が硫化ストロンチウム(SrS)である上記(6)または(7)の無機E.L.用蛍光体薄膜の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、スパッタリング法により、II族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物を主成分とした母体材料からなる硫化物蛍光体薄膜を成膜するためのターゲット、前記薄膜の製造方法、これにより製造される薄膜、およびその薄膜を用いたE.L.素子であって、高温の基板温度で再蒸発し易いMgS、CaS、ZnSのうち1種類または2種類以上の硫化物を過剰に添加したターゲットを用いることを特徴とする。

【0011】無機E.L.(エレクトロルミネッセンス)素子の発光層に用いられる材料としては、赤色発光を得る材料として、ZnS、Mn/CdSSe等、緑色発光を得る材料として、ZnS:TbOF、ZnS:Tb、ZnS:Tb等、青色発光を得るための材料として、Sr

10

S:Ce、(SrS:Ce/ZnS)n、CaCa₂S₄:Ce、Sr₂Ga₂S₄:Ce等を挙げることができる。また、白色発光を得るものとして、SrS:Ce/ZnS:Mn等が知られている。

【0012】本発明では、このようなE.L.素子の蛍光薄膜に用いられる材料として、II族-硫黄化合物、II族-III族-硫黄化合物または希土類硫化物とは、主にSrSに代表されるII-S系化合物または、主にSrGa₂S₄に代表されるII-III-S系化合物(II=Zn、Cd、Ca、Mg、Be、Sr、Ba、希土類、III=B、Al、Ga、In、Tl)または、Y₂S₃などの希土類硫化物、およびこれらの化合物を用いた複数成分の組み合わせの混晶または混合化合物が好ましい。

【0013】これらの化合物の組成比は厳密に上記した値を用いるのではなく、それぞれの元素に関してある程度の固溶限を有している。従って、その範囲の組成比であらばよい。

【0014】通常、E.L.蛍光体薄膜は、母体材料に発光中心を添加する。発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、Ce、Euなどの希土類、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Bi、Agなどを金属または硫化物の形でターゲットに添加する。添加量は、ターゲットと形成される薄膜で異なるので、薄膜が既存の添加量となるようにターゲットの組成を調整する。

【0015】高温の基板温度とは、200℃~800℃、好ましくは、350℃~700℃さらに好ましくは、450℃~600℃とすればよい。MgS、CaS、ZnSは、基板温度250℃付近から後述するように基板表面から再蒸発するようになり、本発明のMgS、CaS、ZnSからの硫黄供給、および得ようとする母体材料の高結晶化が効果的に行われる。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、E.L.素子に電流リークの問題が発生する。このため、上述の温度範囲が好ましい。また、250℃付近または、それ以下であるとも母体材料に対してMgS、CaSまたはZnSから硫黄を供給しつつ、MgS、CaSまたはZnS自体も成膜され、混合薄膜が形成される。この場合、目標の母体材料をMgS、CaSまたはZnSとの混合薄膜と考える。【0016】ここで、母体材料として、SrS、過剰添加材料としてZnSを用いた場合を例にとり、作用を説明する。なお、他の材料系についても同様な作用である。

【0017】蛍光体薄膜として、SrS:Ce薄膜を得ようとする場合、SrSにCeを添加したターゲットを用いて薄膜形成を行うと、薄膜の組成は、S/Sr=1ではなく、S/Sr<1で化学量論的に硫黄の不足が生じてしまう。

【0018】本発明では、SrSにCeを添加しさらに

50

ZnSを過剰に混合したターゲットを用いる。ここでZnSは、SrS薄膜の硫黄供給源となる。すなわち、ターゲットに含まれるSrS、ZnSは、スパッタリングにより、基板表面にS、Zn、Sr、ZnS、SrSおよびこれらのクラスターで供給される。基板の温度が高いと、S、Zn、ZnS、およびこれらのクラスター付着係数は、1以下であり、基板表面で再蒸発し、ZnS薄膜は形成されない。しかしながら、SrSおよびそのクラスターの付着係数は、ほぼ1であり、基板表面にSrS薄膜が形成される。この際、S、Zn、ZnSは、基板表面に飛来して拡散し、再蒸発するが、表面拡散中にSrS薄膜にS成分を供給する。したがって、ZnS薄膜は形成されず、硫黄不足を生じないSrS薄膜が得られる。

【0019】本発明では、SrS組成制御が可能になるばかりか、SrSの結晶性も向上する。SrS薄膜のSrとSが1:1になるため結晶性が高くなるのとともに、基板表面でのS、Zn、Sr、ZnS、SrSおよびこれらのクラスターの表面拡散により、それぞれの元素が安定な結晶サイトに位置してゆいため、高結晶性の薄膜が得られる。E.L.は、高電界の下での発光現象であるため、高輝度の蛍光体薄膜を得るためには、母体材料の結晶を高める必要がある。本発明によると、ターゲットに過剰のZnS等を添加するだけで、容易に高結晶化が可能になる。

【0020】ところで、蛍光体薄膜において、母体材料中に発光中心が添加される。高輝度化には、高結晶性の母体材料に、欠陥を含まない形で発光中心を添加する必要がある。例えば、SrS中のCeを例にとると、Ceは、3価と4価の電子状態をとるが、Ceを発光するCe³⁺として添加する必要がある。SrS母体材料結晶は、NaCl型結晶構造であり、Ceを添加すると、Srの位置に置換し、ドーピングされる。このとき、Sr²⁺とCe³⁺とは、イオン価が異なるためにSr位置に空孔を生じ、さらには、Ceが発光に寄与しないCe⁴⁺形でドーピングされてしまう。

【0021】ここで、本発明では、スパッタリングされたZnイオン、Zn、それらのクラスターがCe置換により発生したSr空孔のサイトに位置し、欠陥を減少させ、また、発光しないCe⁴⁺の発生を防ぐ。過剰のZnは、再蒸発により、膜に取り込まれず、過量が母体材料にドーピングされる。したがって、欠陥が少なく、Ce³⁺が効果的にドーピングされるため、輝度の高い蛍光体薄膜が得られる。

【0022】なお、各温度でのZnSとSrSの付着係数差を用い、ZnSの一部のみ再蒸発する基板温度条件で、薄膜を形成することにより、SrS+ZnS混合薄膜の形成も可能である。

【0023】ここで、ターゲットへの過剰のZnS等の添加量は、スパッタ成膜条件、特に基板温度により最適

値がある。成膜される硫化物蛍光体薄膜の母体材料組成に対し、MgS、CaS、ZnSのうち1種類または2種類以上を3 mol%~100 mol%、好ましくは5~100 mol%、特に5~50 mol%過剰に混合する。3 mol%程度から硫黄の供給効果が出始める。添加量が多すぎると、母体材料結晶の結晶性を損なう。混合薄膜、例えばSrS+ZnS混合薄膜の形成には、基板温度を300℃以下でZnSの混合量を多くする。

【0024】また、上記したように、基板温度が250℃付近または、それ以下であると母体材料に対してMgS、CaSまたはZnSから硫黄を供給しつつ、MgS、CaSまたはZnS自体も成膜され、混合薄膜が形成される。この場合、母体材料としては、Ca、SrおよびBaから選択される元素-硫黄化合物、I族-II族-硫黄化合物または希土硫化物を主成分としたものが好ましい。成膜された硫化物蛍光体薄膜において、母体材料組成に対し、MgS、CaS、ZnSのうち1種類または2種類以上が、好ましくは5~50 mol%、より好ましくは10~50 mol%混合されている。

【0025】形成された硫化物蛍光体薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましく、形成される材料にもよるが、特にNaCl型の結晶構造を有し、(100)配向した結晶薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。

【0026】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100~1000 nm、特に150~700 nm程度である。

【0027】以上述べたように、本発明のターゲットを用いた製造方法によると、高輝度に発光する蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0028】本発明の蛍光体薄膜を用い、以下の構成によりE.L.(エレクトロルミネッセンス)素子を得ることができる。

【0029】上記基板温度に耐える耐熱温度ないし融点が600℃以上、好ましくは700℃以上、特に800℃以上の基板としては、絶縁性を有し、その上に形成される電極層等を汚染することなく、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ(Al₂O₃)、フォスフェイト(2MgO・SiO₂)、ステアタイト(MgO・SiO₂)、ムライト(3Al₂O₃・2SiO₂)、ベリリア(BeO)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化シリコン(Si₃N₄)、炭化シリコン(SiC+BeO)等のセラミック基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも1000℃以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板が好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0030】また、このほかに、石英、耐熱性ガラス、熱酸化シリコンウエハー等を用いることもできる。

【0031】電極層、少なくとも基板側に形成され、発光層と共に熱処理の高温下でさらされる電極層は、主成分としてシリコンを有するものが好ましい。このシリコン電極層は、多結晶シリコン(p-Si)であっても、アモルファス(α -Si)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0032】電極層は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001~5at%程度が好ましい。

【0033】電極層は主成分であるシリコン中に上記不純物がドーピングされ、導電性が付与され、電極として機能する。電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、好ましくは $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に0.003~0.1 $\Omega\cdot\text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、好ましくは50~2000nm、特に100~1000nm程度である。

【0034】電極層の形成には、気相堆積法を用いることができる。また、単結晶基板を用いる場合には、公知の手法により形成することができる。既に形成された基板を購入してもよい。気相堆積法としては、スパッタ法や蒸着法等の物理的気相堆積法や、CVD法等の化学的気相堆積法を挙げることができる。これらのなかでもCVD法等の化学的気相堆積法が好ましい。

【0035】CVD法によりSi層を形成するには、まず、原料ガスとして、シラン(SiH_4)、塩化ケイ素等をシリコンソースとし、必要によりシリコン中に他の元素、具体的には上記ドーパントを含有させるときは、その塩化物、水素化合物、有機物をソースとする。

【0036】シリコンソースとしては、 SiF_4 等のフッ化ケイ素、 SiCl_4 等の塩化ケイ素、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等のシラン類等を挙げることが

【0037】ドーパントとしては、B、P、As、Sb、Al元素を添加しうるものであれば特に限定されるものではないが、例えばAsH₃等のアルシン類、PH₃等のフォスフィン類、POCl₃等のリン酸化合物、B₂H₆等のジボラン類、Al(CH₃)₃、B(C₂H₅)₃等を好ましく挙げることができる。これらの反応性ガスは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。反応性ガスを2種以上混合して用いる場合の混合比は任意である。

【0038】また、キャリアガスとしては、H₂、H₂e、Ar等を用いればよい。反応温度としては、500~1000℃程度とすればよい。

【0039】なお、化学的気相成長法としては、通常の減圧CVD法、プラズマCVD、常圧CVD等によってもよい。また、キャリアガスとソースの混合比、流量等は、薄膜シリコン層の抵抗値等により最適なものに調整すればよい。

【0040】上記CVD法、物理的気相堆積法として、EB蒸着法や、RFスパッタ法によってもシリコン層を形成することができる。

【0041】また、上記以外に白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いられている金属電極を用いてもよい。

【0042】また、他の電極層は、発光光を取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明基板であることが好ましい。この場合、ZnO、ITOなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常In、O、とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これらから偏倚していてもよい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1~2wt%、さらには5~12wt%が好ましい。また、IZOでのIn₂O₃に対するZnOの混合比は、通常、12~32wt%程度である。

【0043】薄膜EML素子は、上記電極層と蛍光薄膜(発光層)との間に、絶縁層を有する。この絶縁層は、好ましくは上記電極材料構成物質の酸化物により形成されるようにする。電極構成材料の酸化物を形成する方法としては、上記電極を形成する際に、O₂、ガス等の酸素を含有するガスを導入すればよい。このように、電極材料を形成する際に、酸素を含有するガスを導入するだけで電極から連続的に成膜することができ、製造工程を簡略化できる。

【0044】また、半導体製造工程で用いられている熱酸化法を用いてもよい。熱酸化法は、ドライO₂、酸化法、ウェットO₂、酸化法、スチーム酸化法のいずれの手法を用いてもよい。ドライO₂、酸化法を用いる場合、必要により酸素中にPb、HCl、Cl₂、C₂HCl₂等を混入してもよい。

【0045】このような電極構成材料を用いた絶縁層の膜厚としては、好ましくは20~500nm、特に50~300nm程度である。

【0046】絶縁層は、電極構成材料の酸化物と異なったものであってもよい。特に上記熱処理されない他の電極(発光層より上方に形成される)側の絶縁層は、電極形成工程とは別個に形成される。この場合の絶縁層の抵抗率としては、 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、特に $10^{10}\sim 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度である。また、比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon=3\sim 1000$ 程度である。

【0047】絶縁層を電極と別個に形成する場合の構成

材料としては、例えば酸化シリコン (SiO_2)、窒化シリコン (Si_3N_4)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、チタン酸バリウム (BaTiO_3)、チタン酸鉛 (PbTiO_3)、ジルコニア (ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド (SiON)、アルミナ (Al_2O_3)、ニオブ酸鉛 (PbNbO_3) 等を挙げることができる。これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、上記電極と同様である。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは50~1000nm、特に100~500nm程度である。

【0048】また、必要により電極構成材料の絶縁層を形成した後、さらに他の材料を用いて絶縁層を2重に形成してもよい。

【0049】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

図1に本発明のEL素子の実施例を説明するための素子構造を示す。基板1としてSi(100)p型導電性(抵抗率0.01Ωcm以下)基板を用いた。この基板1上にSi₃N₄、窒化物ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのSi₃N₄絶縁層2を形成した。

【0050】次に、基板温度を550℃とし、ZnSとSrSをモル比で1:3に混合し、さらにCe₂S₃をSrSに対してCe:0.2mol%添加し、焼結したターゲット、すなわち、ここでは、成膜される硫化物蛍光薄膜の母体材料組成がSrSであるため、母体材料組成に対しZnSを33.3%混合したターゲットを用い、ArガスによりRFマグネトロンスパッタリング法で膜厚600nmのSrS:Ce蛍光体薄膜3を形成した。

【0051】SrS:Ce薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でSr:Zn:S:Ce=49.74:0.10:50.10:0.06であった。X線回折によるとNaCl型の結晶構造を有し、(100)配向した結晶構造であることがわかった。

【0052】さらに、Si₃N₄絶縁層4を上述と同様にSrS:Ce蛍光体薄膜上に200nm形成し、この上にITO酸化物ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITO透明電極5を形成し、EL素子を作成した。得られた構造から真空中で、ブロー電極を用いて、導電性Si基板、ITO透明電極から電極を引き出し、1kHzのサイン波交流電界を印加することにより、30cd/m²の発光輝度が再現良く得られた。

【0053】比較例としてターゲットにZnSを添加せずSrS:Ceのみを用いた素子では、3cd/m²の発光輝度であり、ターゲットへのZnS添加効果が明白に現れた。

【0054】本実施例においては、ターゲットに過剰に添加する材料としてZnS用いたがMgS、CaSを用いても同様の効果が得られた。また過剰蛍光体薄膜として、SrS:Ce薄膜を用いたが、その他BaAl₂S₄、など他の薄膜においても、MgS、CaSまたはZnSをターゲットに過剰に添加することにより同様の効果が得られた。

【0055】実施例2

実施例1と同様な構造で、SrS:Ce蛍光体薄膜にかえて、(Zn_{0.3}Sr_{0.7})S:Ce蛍光体薄膜を形成した。

【0056】蛍光体薄膜は、基板温度を200℃とし、ZnSとSrSをモル比で1:1に混合し、さらにCe₂S₃をSrSに対してCe:0.2mol%添加し、焼結したターゲットを用い、ArガスによりRFマグネトロンスパッタリング法で膜厚600nmの(Zn_{0.3}Sr_{0.7})S:Ce蛍光体薄膜を形成した後、Ar雰囲気中、600℃でアニールした。すなわち、ここでは、成膜される硫化物蛍光薄膜の母体材料組成が(Zn_{0.3}Sr_{0.7})Sであるため、母体材料組成に対しZnSを40mol%混合したターゲットを用いたこととなる。

【0057】SrS:Ce薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でSr:Zn:S:Ce=35.67:14.23:50.01:0.09であった。

【0058】実施例1と同様に、EL素子を作製し、電極に1kHzのサイン波交流電界を印加することにより、24cd/m²の発光輝度が再現良く得られた。

【0059】以上の実施例から明らかに、蛍光体薄膜の母体材料である硫化物の硫黄不足を解決し、高結晶性の高い蛍光体薄膜が形成されることがわかる。このような薄膜を用いたEL素子は、発光特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子形成する際、再現良く蛍光体薄膜を製造することができ、実用的価値が大きい。

【0060】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、硫黄不足を抑制し、有毒ガス除去装置、安全対策が不要であり、硫化物薄膜の結晶性が高く、発光輝度、効率、色純度に優れた硫化物蛍光体薄膜が形成可能な無機EL蛍光体薄膜用ターゲット、これにより形成された蛍光体薄膜、無機EL素子および硫化物蛍光体薄膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の実施例を説明するための素子構造の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性Si基板
- 2 絶縁層
- 3 蛍光体薄膜(発光層)

(7)

特開2001-118677

12

11

* * 5 透明電極

4 絶縁層

【図1】

